# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-252405

(43) Date of publication of application: 04.11.1987

(51)Int.CI.

C08F 20/06 C08F 2/44 C08F 2/44 C08F 20/20 B32B **B32B** B32B 15/08 C08J 3/24

(21)Application number: 61-094770

(71)Applicant: FUKUVI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

25.04.1986

(72)Inventor: HASEGAWA HIROTERU

# (54) TRANSPARENT SHIELDING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a transparent shielding material excellent in mechanical strength, moisture resistance, heat resistance and damage resistance, by pouring a specified radical-polymerizable composition into a mold in the cavity of which a gauzelike electromagnetic shielding material is fixed and cured by polymerization. CONSTITUTION: A radical-polymerizable composition comprising at least one polyfunctional monomer (a) selected from a polyol polyacrylate and a polyol methacrylate, at least one lead-containing monomer (b) selected from lead acrylate and lead methacrylate and a lead salt of an organic acid is poured into a mold in the cavity of which a gauzelike electromagnetic shielding material is fixed, and this composition is cured by polymerization in this mold. The reason why the shielding material obtained by the above process can shown an excellent electromagnetic shielding performance is presumably that the lead component present in the cured polymer present in the gauze openings of the electromagnetic shielding material shows a property of shielding electromagnetic waves by its own characteristics or its ionic conduction.

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

# ① 特許出願公開

# ⑲ 日本国特許庁(JP)

# 母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62-252405

@Int_Cl.4	識別記号	庁内整理番号	•	❸公開	昭和62年(19	87)11月4日
C 08 F 20/0 2/0	44 MCR	8319-4 J A-7102-4 J				
// B 32 B 5/0		B-7102-4 J 8319-4 J 7199-4 F				
7/0 15/0	02 104	6804-4F D-2121-4F				
C 08 J 3/	24 CEY	8115-4F	審査請求	未請求	発明の数 2	(全7頁)

②特 期 昭61-94770

29出 頭 昭61(1986)4月25日

砲発 明 者 長谷川 弘照

福井県吉田郡松岡町神明1丁目51番地

フクビ化学工業株式会 福井市三十八社町参参字66番地

社

20代 理 人 弁理士 鈴木 郁男

明 細 色

1. 発明の名称

の出 願 人

通明性遮蔽材料及びその製法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) (A) ポリオールポリアクリレート及びポリ オールメタクリレートから成る群より選ば れた少なくとも一種の多官能性モノマー、
  - (8) アクリル酸鉛及びメタクリル酸鉛から成 る群より選ばれた少なくとも一種の鉛合有

及び

(C) 有機酸鉛

を含有する組成物の重合架橋体中に網状電磁被 遮断材料を、成形品の透明性が実質上扱われな いように埋設状態で含有させて成る透明性遮蔽 材料。

- (2) 網状電磁波遮断材料が金属コート合成繊維砂である特許請求の範囲第1項記載の材料。
- (3) 網状電磁被遮断材料を内部空間に固定した成形型中に、

- (A) ポリオールポリアクリレート及びポリ オールメダクリレートから成る群より選ば れた少なくとも一種の多官総性モノマー、
- (8) アクリル酸鉛及びメタクリル酸鉛から成る群より選ばれた少なくとも一種の鉛合有

及び

(C) 有機酸鉛

から成るラジカル重合性組成物を注入し、 鉄成形型中でこの組成物の重合硬化させることを特徴とする通明性温磁材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、透明性に優れ、放射線や電磁波を遮断し得る特性を有し、陰極線管等に対するフィルター等として有用な蔽材料に関するものであり、より詳細には成形物の光学的透明性や機械的強度が優れていると共に耐湿性、耐熱性及び耐傷性に優れた放射線及び電磁波遮蔽材料に関する。

(従来技術)

近年、医療、エネルギー、学校、研究所等の種 々の分野で放射性材料が取り扱われている。この 放射線は人体に有害であるばかりか、周辺の概器 や材料に対しても感影響を及ぼす。こうした背景 から放射性材料の使用に当っては放射線を遮蔽す ることが必要となる。

また、各種コンピューター及びワードプロセッ サー等のオフィスオートメーションの使用されて いる胎極線管(CRT)からも微量のXー線や、 電磁放を放出することが知られており、これを遮 斯し人体を保護する目的で各種フィルターの開発 が行われている。

似えばメタクリル酸鉛集の有機酸鉛をピニル系 単量体と共に重合させる方法(特開昭53-9998号)上記ピニル系単量体の一部に特定の 1797号) 等が提案されている。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながらこれら公知のプラスチック材料 は、基体モノマーとしてピニル系モノマー、具体

を解決し、根柢的強度、耐湿性、耐熱性及び耐傷 性に優れた遮蔽材料を提供することを目的とす

### (問題点を解決するための手段)

本発明によれば、上記特性の直蓋材料を提供す べく、 (A)ポリオールポリアクリレート及びポリ オールメタクリレートから成る群より選ばれた少 なくとも一種の多官能性モノマー: (B)アクリル 酸鉛及びメタクリル酸鉛から成る群より選ばれた 少なくとも一種の鉛合有モノマー、及び (C)有機 贈納から成る組成物の乗合硬化体中に網状電磁波 遮蔽材料を埋設状態で含有せしめる。

この温蔵材料は網状電磁設温断材料を内部空間 に固定した成形型中に、上配(A) 乃至(C) のラジ カル重合性組成物を控入し、これを重合硬化させ ることにより製造される。

### (作 用)

本発明の遮蔽材料は、鉛塩の形の放射線遮断物 質や、一般に網のような多孔量体の放射線流折断 質を合有するが、この放射線遮断物質が重合架積 的にはメチルメタアクリレート (MMA)、スチ レン (ST)、ヒドロキシアルキルメタクリレー ト等を使用するために

- (2) 低合収線率が高い。 (例えばMMAで約 20%, STで約17%)
- (4) ヒドロキシアルキルメタクリレートを用い る場合には現水性益を有しているので水との 製和性が高く耐湿性に劣る。また成型に当っ ては一般に偽型として使用されるガラス板、 ステンレス板との密着性が高いため離型性が 悪いという簡額が生じる。
- (1) モノマーの沸点が低いので、厚肉品の場合 十分な温度コントロールを行わなければ発泡 の恐れが生じる。

といった問題が残り、結果として成型が非常に因

更に成型物自体の機械的強度についても来だす 分とはすえず、数面の耐傷性も劣っている。

従って、本発明は材料の透明性、放射線遮蔽能 及び電磁被遮蔽能を掛うことなく、上述した欠点

体中に組込まれており、この中に網状放射線遮断 物質が埋設されていることが重要な特徴であ

即ち、本発明に用いる上記成分(8) は鉛成分を イオンの形で重合体鎖に結合させ、また上記成分 (C) は鉛成分を塩の形で乗合体中に相違させるこ とにより、重合体成形物に、優れた透明性を維持 しつつ、放射線遮蔽効果を賦与するものである が、太発明に用いる上記多官能性モノマー(A) は、上記成分(B) 及び成分(C) によるこれらの特 徴を保全しつつ架橋構造を導入し得ることが特徴 である.

本発明の透明性遮蔽材料では、上記重合架構度 合体中に、電磁波遮断材料が成形品の透明性が実 質上扱われないように埋殺状態で合有されてお り、これにより電磁波遮断性が付与されるが、本 発明によれば前記(A),(B)及び(C)の組成物から 成る重合硬化体中に網状電磁放路斯材料を埋設せ しめることにより、通常の重合体成形物中に電磁 接渡所材料を規設した機造のものよりも優れた食 磁波速断性能が得られる。この理由は未だ解明されるに至っていないが、電磁波遮断材料の網目開き中に存在する重合硬化体中に存在する鉛成分が、それ自体の特性によって、或いはそのイオン電導性によって電磁波を遮断する性質を示すためと考えられる。

しかも、本発明によれば成形品中のマトリックスをつまり、重合架橋体とすることにより通常の単独モノマーから成るポリマーやポリマーブレンドして得られた成型物に比して材料自体の機械的強度や耐熱性の向上に貢献できるのである。

しかも本発明の重合架積体の基本骨格と成る構成成分が多官能性モノマー(A) であることから種々の優れた利点が速成される。即ち、多官能性モノマー(A) はそれ自体単独での重合収縮率がMMAやSTに比して進に低いため、特度の高いキャスティング成形が可能であり、また重合硬化後において残留応力や歪により光学的歪を生じるのを防止できる。また、この多官能性モノマー(A) は沸点が非常に高いため、発起の問題を解析

式中 R: は水素原子又はメチル基、又は アルキレン基、とドロキシ護換アルキレン 基、アルキレンオキシアルキレン基、ポリ (アルキレンオキシ) アルキレン基を表わ

で表わされるジェステルジアクリレート又はジェ ステルジメタクリレートを挙げることができる。

かかる多官能性モノマー(A) の具体的なものはこれに限定されるわけではないが、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1。8 ーペキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1。3 ープチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) ア

し、通明性を向上させることができる。

#### (発明の作用効果)

本発明によれば、網状電磁設高断材料を固定した成形型中に、上記三成分系組成物をキャスティングし重合硬化させるという簡単な操作で、透明性、放射線遮蔽性及び電磁被遮断性に優れ、しかも耐熱性及び機械的強度も向上した透明成形体が得られ、このものは価格の低度なCRT用フィルター、放射線及び/又は無外線が発生する実験機器類域に対するのぞき。窓或いは近野運転材等の用途に有用である。

#### (発明の好適態様の説明)

#### (A) 多官能性モノマー

本発明においては、多官値性モノマーとしてポ リオールポリアクリレート及びポリオールポリメ タクリレートから成る群より遺ばれた少なくとも 一種のものを用いる。

この代表的な例として下記一般式

クリレート等を挙げることができる。この具体例において、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート及びポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレートを選択する場合には、上配式中の基案が夫々ポリ (エチレンオキシ) プロピレン基であり、末端のアルキレンと結合する酸素原子を加えてアルキレンオキシ反覆単位、即ち

又は

の n が 4 乃至 2 3 の ものを選択するのが好ましい。かかる選択により得られる架橋重合体の透明性や機械的強度に優れた成型物を得ることが可能となる。

上述した多官能性モノマー(A) の中でもエチレンオキシ単位の反覆数が 9 万至 2 3 のポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンンチルグリコールジメタクリレートを選択するの

が特に有効である。この理由は、上述した二つの 多官能性モノマー(A) は沸点、硬化性、相溶性、 重合収額率の点で特に優れた物性を有しており、 成型が非常に容易であり、得られる成型物も遭明 性、機械的強度、耐壓性、耐傷性が特に優れてい るからである。

#### (B) 鉛合有モノマー

本発明において使用する鉛合有モノマーは、ア クリル酸鉛及びメタクリル酸鉛より成る群より選 ばれた少なくとも一種のモノマーである。

これらの鉛合有モノマー自体は、その触点以上の温度で重合させることにより透明な放射線遮蔽能を有する材料として従来から知られているものである。しかし、こうして得られたポリマー自体一般に強弱で成型、加工、使用において実用に耐え得ないものであるし、MMA等の他のモノマーと共重合させた場合においても実用に供し得られたポリマーの透明性が失われるという問題点をこのモノマーは有していた。

炭素数が4以下または21以上の場合には得られる架橋重合体の通明性や機械的強度の点で不満足なものとなる。

この有機最鉛の具体的なものは、ヘキサン酸 鉛、オクチル酸鉛、オクチル安息香酸鉛、ステア リン酸鉛、パルミチン酸鉛、パルミトレイック酸 鉛、リノレイン酸鉛、ナフテン酸鉛等である。

#### 蛋合硬化性組成物

また、重合に当っては放射線遮蔽材料としての放射線遮蔽能や強度、透明性等の穏々の物性のトータルバランス上以下の割合で使用するのが望ましい。即ち、(A)。(B)及び(C) の3成分基準で多官能性モノマー(A) が15万至60重量%、好ましくは20万至45重量%、鉛合有モノマー(B) が25万至50重量%、好ましくは25万至36重量%の量比で混合するのが望ましい。

この組成物にラジカル開始剤を触媒量で配合する。ラジカル開始剤としては、t-ブチルヒドロペ

本発明においては、かかる性質を有する鉛合有モノマーを重合体架橋物の一要素として他の特定の成分と組合せて使用することで、重合物の透明性を扱うことなく放射線直蔽能を確保することができたものである。

本発明では、上述したアクリル酸鉛、メタクリル酸鉛より成る群から選ばれる少なくとも一種のセノマーのいずれも使用できるが、透明性や機械的強度の観点からメタクリル酸鉛を使用することが望ましい。

#### (C) 有級競鉛

本発明においては、鉛合有成分として上記鉛合 有モノマー(B) と共に有機酸鉛を組合せて使用する。

この有機酸鉛の代表的な例は下記一般式

( R COO ). Pb

式中 a は餡の原子価に等しい整数であり、 R は炭素数 5 ~ 2 0 の飽和もしくは不飽和 の炭化水素残基である

で表わされる一塩基性有級脂肪酸の鉛塩である。

ルオキシド、クメンヒドロベルオキシド、ジーt・ブチルベルオキシド、ベルオキシ安息香酸~して ブチル、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルベベニ オキシジカーボネート、メツルエチルケトンチャンド等の過酸化物や、アゾビスイソフレートリル、アゾビスメチルイソバレロニトリルトアゾ化合物が使用される。これらのラジカル開始 アンギー の 対し 一番 は 一番 世界 の最近の できまるの が は から の ラジカル 開始 前は、 各種アミン類、 な これ ケン等の 促進剤とのきみあわせて用いることもできる。

この重合性組成物には、紫外線吸収剤等を所望 により配合することできる。

紫外線運動物質としては、任意の紫外線吸収剤が使用されるが、好適には、上記成分の重合硬化成形品が被長270mm(ナノメーター)以下の紫外線を吸収乃至反射することから、それ以上の被長の紫外線、即ち270乃至400mmの範囲の被艮の紫外線に対して吸収能力を有する物質、特に

ベンゾフェノン系或いはベンゾトリアゾール系の 紫外線吸収物質を用いるのがよい。

ベンゾフェノン系及びベンゾトリアゾール系の 類外級吸収物質の適当な例は、これに限定されな いが、次の通りである。

2, 2'-ジヒドロキシー4-メトキシベンゾフ エノン

2, 2' - ジヒドロキシー4, 4' - ジメトキシベンプフエノン、

2. 2′, 4. 4′-テトラヒドロキシベンゾフェ ノン、

2( 2' - ヒドロキシー 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、

2( 2′ - ヒドロキシー 3′ - tertブチル-5′ -メチルフエニル)-5- クロロベンゾトリアゾー ル、

2( 2'-ヒドロキシー 4'-オクトキシフエニル) ベンゾトリアゾール、

2( 2′-ヒドロキシー 3′. 5′-ジtertプチル) ベンゾトリアゾール。

煮着、或いはこれらと電気メッキとの組合せで行われる。メッキ層の形成は、これらの表面が十分に再電性になるが目結りを生じない程度に行われていればよい。メッキ層は、単一の金属の層でいた。後数種の金属の層がら成ってい居をのの金属の層がら成るもの等が使用される。本発明に用いる金属メッキ合成機を砂は電磁板では、の乃至30%の範囲内にあることが望ましい。

本発明によれば、導電性網として金属メッキ合成繊維がを用いることにより、樹脂の成形収縮に関連して極めて大きな利点が達成される。即ち、金属網やパンチングメタル等を用いる場合には、導電性網を設けた部分では樹脂の収縮が生じたくく、その他の部分では樹脂の収縮が生じるため、内部受政いは内部を力が発生する。例えば、から、内部では、当の本ので性が容易に生

#### **電磁波遊断材料**

電磁波運断材料としては導電性網が使用される。この場合、導電性網の開口度は、タイラー標準メッシュで扱わして、一般に80万至250メッシュの範囲にあることが好ましい。即ち、このメッシュ数が上記範囲よりも小さい場合には、電磁波遮断効果が上記範囲内にある場合に比して劣るようになり、一方上記範囲よりも大きい場合には透明性が扱われるようになる。

事電性網としては、金割、特に銅メッキ層を有する金割が使用されるが、最も好適には、金属メッキ合成繊維酸を使用する。金属メッキ合成繊維酸としては、ポリエステル、ナイロン、ピニロン、アクリル等のモノフィラメント、マルチフィラメント系成いは紡績系を、担い織目に織成成い、は組成して得られる砂織物に、銅、ニッケル、コパルト、クロム、銀、アルミニウム等の金属をメッキ層として設けたものが使用される。メッキ層の形成は、無電解メッキ(化学メッキ)、真空

じる。また、使用中、或いは熱を受けた場合、クラック等を発生して透明性を扱い易い。これに対して、本発明によれば、比較的大寸法の成形体を作成する場合でも、導電性網の基体となる合成機能が柔軟性、易変形性を有するため、樹脂硬化時の収縮に対する追従性が良好であり、成形時における追び性が良好であり、成形時におけるそり、曲り等の変形や、内部応力、内部歪の発生や、これに伴なうクッラク発生等が有効に防止されることになる。

しかも、合成繊維では、径の小さいモノフィラメントが容易に得られ、従って導電性網のストランド自体も著しく数細なものとなし得るため、OA 優温、CRTフィルター等の用途に使用した場合、透明で違和感(目離り)のないものが得られる。また、この金属メッキ合成繊維紗自体切断性等の加工性が良好であると共に、これを埋設した成形体の加工性も良好であるという利点をも有する。性も良好であるという利点をも有する。

本発明の電磁遮蔽材では、金属メッキ合成機能

がが良好な収縮追従性を有することから、それを 埋設する位置は格別制限されず、例えば成形体の 中央部に位置させてもよいし、所望にとるない。また、所望にとるとないしてもよい。また、所望にといいることをいいまたの金属メッキ合は、所望により着色されたのときる。金属メッキ合は、所の密着性を高めるためいでで もよい。更に、樹脂がの密着性を高めるためいに、ア もよい。サームのは樹脂がの変面は、アリーング型では、ア されていてもよい。また、金属といてもよい。また、金属といてもよいでもよいでもないでもよいでありまた。

## 成形法及び成形体

本発明の遮蔽材の一例の婚面構造を示す第1図において、この遮蔽板1は前途した樹脂2で一体に成形され、一方の変面3と他方の表面4との間には金属メッキ合成繊維紗5が埋殺されており、この金属メッキ合成繊維紗で区面される2つの樹脂は紗5の関ロを通して運動し且つ完全に一体化されている。即ち、硬化樹脂2と金属メッキ合成繊維紗5とは完全に密着して一体化しており、樹

な柔軟なスペーサ部分8,8により、固定させ且 つシールを行なう。ガラス板8,7の空間9に前 記成形用組成物を控入し、下記の温度条件下に重 合硬化させて、遮蔽材を製造する。

重合は、それ自体公知の任意の手法で行うことができ、例えば一段重合法でも、二段重合法で あってもよい。例えば後者の二段集合では、第一 及では比較的低い温度での重合と、第二段ではよ り高温度での重合との組合せから成る方法を採用 し得る。

また、重合収縮に帰因する内部歪を除去する目的で、樹脂のガラス転移温度(Tg)以上の温度で熱処理することもできる。

(実施例)

次に本発明の実施例を示す。

実 施 例 1.

ポリエチレングリコールジ メタクリレート(n=14) 20重量% ネオペンチルグリコールジ メタクリレート(n=14) 15 //

メタクリル酸鉛 : 3.5 〃

脳マトリックスや、樹脂と全属メッキ層との界面 にはポイド空隙等が全く或いは殆んど存在しな い

導電性多孔性部材と樹脂とをラミネート構造に する場合、予め形成された2枚の樹脂板で導電性 多孔性部材を間に挟み、加熱プレス、超音被溶 着、接着剤による接着等の手段で両機脂板を一体 化することが考えられるが、この場合には、導電 性部材と樹脂との間に必らず微細なポイドが残留 し、完全な一体化が困難であり、四者の界面で剝 離を生じたり、或いは界面で面像のゆがみを生じ るようになる。

本発明によれば、前述した樹脂組成物を使用し、 この中に全成メッキ合成繊維を埋設し、盤合一体 化させることにより、上記欠点をことごとく解稿 したものである。...

即ち、本発明の造版材1は、第2回に示す通り、金属メッキ合成組織がから成る電磁被遮蔽材5を2枚のガラス級6、7の中央に、数質塩化ビニルチューブ或いは重合硬化時の収縮に追縮可能

オクチル酸鉛

30重量%

2(2^-ヒドロキシ-5: -メチルフエニル)ペンゾ トリアゾール

0.1 //

上記割合の混合物70℃、10分間加熱攪拌し、均一な溶液とした後、40℃まで一端冷却し、0.1 重量%のtープチルパーペンゾエートを 抵加し、控型用組成物とした。

この組成物を、第2図に示す成形型を用いて放射線電磁玻璃蔵板に成形した。200メッシュのポリエステル繊維のモノフィラメントがに銅を目詰りのない状態にコートした電磁玻璃板網を均一な張力をかけた状態とする。次に400m/m 角のガラス板2枚の各周線部にガスケット存在させ、球電磁玻璃板網をはさみこみ、3 a/m のすき間となるようクリップした。

この成形型に上記組成物を往入し、80° 3 hr,120° 2 hr 医合を行った。得られた成形 板は約30 ut%を含有しており、放射線遮蔽能、 電磁被遮蔽能及び紫外線遮断能を有しているだけ でなく透明性、耐傷性、機械的強度、耐湿性に便 れていた。

夹 施 绳 2.

ポリ	I	-	-		-	-		ルジ(ロ=		2	0	Ħ	量%
1,3	7				グリ			ルジ	;	1	5		"
* 9	1	y	ル		鈴					3	5		"
	_		-	40						2	^		

を実施例1と同様にして意合硬化させた。成形性 は実施例1と同様良好であり、得られた成形板の 物性も実施例1と同様十分な物であった。

# 比較例1.

MMA	3	5	盘量%
メタクリル酸鉛	3	5	"
オクチル酸鉛	3	0	"
2(2′-ヒドロキシ -5′-メチルフエニ ル)ベンゾトリアゾール		٥.	1 "

実施例1と同様にして重合硬化させた。得られた成形板は透明性に優れたものであったが、耐傷性、機械的強度に劣ったものであった。

比 皎 例 2.

MMA	2	0 重	量 %
sτ	1	0	"
メタクリル酸 2 - ヒドロ キシエチル		5	"
メタクリル酸鉛	3	5	″
オクチル酸鉛	3	0	"
2 (2´ーヒドロキシ - 5´ーメチルフエニ			
ル) ベングトリアゾール		0.1	"

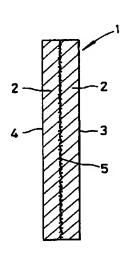
実施例 1 と同様にして重合硬化させたところ。 強化ガラス板に密着し離型不可能となった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による透明放射線電磁液遮蔽材 の断面図であり、

第2図は本発明の放射線電磁放遮蔽材の製造を 説明するための説明図である。

第 1 図



第 2 図

